Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe.

VII. Mitteilung.[1]

Von Y. ASAHINA

朝比奈泰彥： 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其七）

Spezieller Teil,

VI. Nachweis der Flechtenstoffe, die durch $KOH+Ca(OCl)_2$ gerötet werden.

Von Y. ASAHINA und M. MITUNO.

Diejenige Flechten, die Depsidone der Orcin-Gruppe[2] enthalten, werden durch K+CaCl rot gefärbt: z. B. *Parmelia physodes* und *Parmelia furfuracea* (physodsäure haltig), *Cetraria collata, Parmelia Nilgherensis* und *Lecanora atra* (collatolsäure haltig). Diese charakteristische Reaktion kommt dadurch zustande, dass diese Depsidone gegen Alkalien sehr empfindlich sind, infolgedessen werden bei der Berührung mit Alkali unter Bildung von orcinartigen 1.3-Dioxy-Verbindungen sofort zersetzt. Zur Zeit zählt man hierunter 4 Flechtenstoffe : Collatol-, Alectoron-, Physod- und Lobarsäure.

1. **Collatolsäure** ($C_{29}H_{34}O_9$) [2] (=Lecanorolsäure).

Die Collatolsäure ist in Äther, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich und in etwas unreinem Zustande schwer kristallisierbar. Erwärmt man eine kleine Probe der Säure unter dem Deckglas unter Zusatz von der G. A. W.-Lösung nur kurze Zeit, so schmilzt sie in kleinen Tropfen und wird teilweise aufgelöst. Aus der Lösung nach längerem Stehen scheiden sich die Säure in dünnen Blättchen aus (Pl. IV, Fig. 1). Gut ausgebildete Kristalle bilden sechsseitige, längliche Tafeln von gerader Auslöschung; aus der G. E.-Lösung scheiden sie in Forn von schmäleren Tafeln (Fig. 70 ; Pl. IV, Fig. 2) aus. Auf Zusatz von Benzidinlösung (2% in G.A.-Lösung) bildet die Collatolsäure

[1] VI. Mitteil. diese Zeitschr. XIV, s. 244 (1938). [2] Acta Phytochimica (Tokyo), VII, p. 39 (1934).

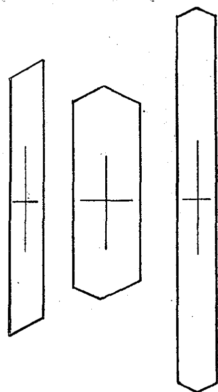


Fig. 70. Collatolsäure-kristalle.

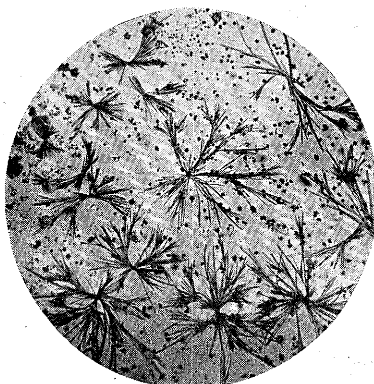


Fig. 71. Benzidinsalz der Collatolsäure.

sternförmig gruppierte Nadeln oder schmale Tafeln (Fig. 71), deren Bildung durch schwaches Erwärmen beschleunigt wird. Mit keinen anderen Basen bildet die Collatolsäure zum Charakterisieren brauchbares Salz.

Versuchsbeispiel: Man extrahiert *Cetraria collata*, *Lecanora atra* oder *Nephromopsis ciliaris* auf dem Objektträger mit Aceton, fügt dem eingetrockneten Extrakt unter dem Deckglas einen Tropfen der G. A. W.-Lösung oder G. E. Lösung hinzu und erwärmt nur kurze Zeit über Mikroflamme. Nach einiger Minuten erscheinen neben den ungelöst verbleibenden Öltropfen sehr dünne, farblose, sechsseitige Tafeln, die oft wie Lepidopteren-Schuppen erscheinen. Bei den collatolsäurereichen Flechten erhält man unter dem Deckglas aus einigen Thallus-Schnitten durch Erwärmen mit der G.A.W.-Lösung die charakteristischen Kristalle der Collatolsäure (Fig. 72). Zum weiteren Bestätigen stellt man mit anderer Probe das Benzi-

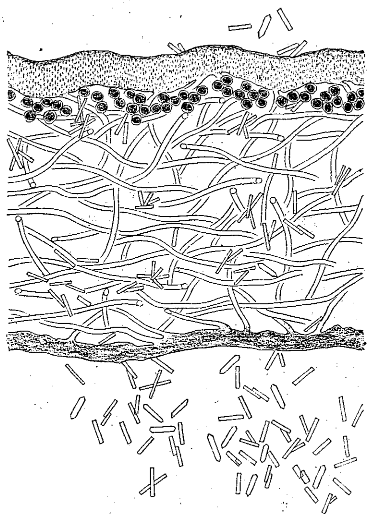


Fig. 72. Collatolsäurekrystalle erhalten aus dem Thallusschnitt der *Cetraria collata* durch G.A.W.-Lösung

dinsalz dar. Die Verunreinigung durch Atranorin stört die Krystallbildung nicht.

2. **Alectoronsäure**[2] ($C_{26}H_{32}O_9$).

Die Alectoronsäure wurde bisher in *Alectoria lata, Alectoria sarmentosa, Cetraria pseudo-complicata* Y. ASAHINA[3] und in *Cetraria chrysantha* TUCK.[4] nachgewiesen. Wie aus der chemischen Konstitution (Collatolsäure = Methyl-

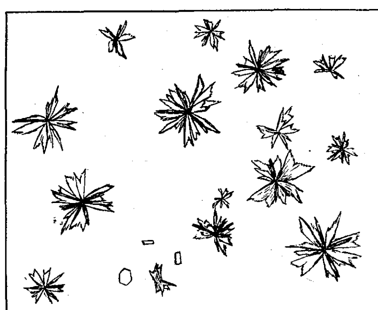


Fig. 73. Alectoronsäure aus G.A.W.-Lösung.



Fig. 74. Alectoronsäure Krystall aus der G.E.-Lösung.

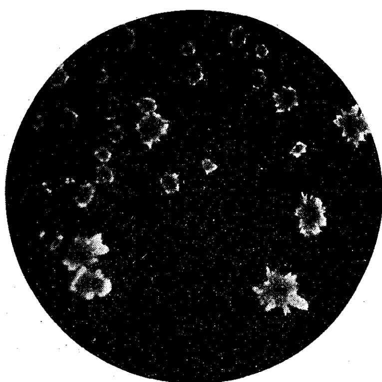


Fig. 75. Benzidinsalz der Alectoronsäure

äther-alectoronsäure) ersichtlich, sind die Eigenschaften der Alectoronsäure denen der Collatorsäure sehr ähnlich. Löst man aber eine Spur der Alectoronsäure in einem Tropfen Kalilauge, säuert nach einigen Sekunden mit Essigsäure an und mit Chlorkalk versetzt, so beobachtet man eine deutlich gelbe Färbung. Bei gleicher Behandlung bleibt die Collatolsäuse farblos.

Unter dem Deckglas aus der G. A. W.-Lösung umgelöst bildet die Alectoronsäure sternförmig gruppierte, dünne Tafeln (Fig. 73; Pl. IV, Fig. 3). Der einzelne Krystall stellt meistens ein unregelmässiges Dreieck, dessen Seite gezähnt ist. Aus der G.E.-Lösung umgelöst bildet die Alectoronsäure stern-

[3] Diese Zeitschr., Bd. XII, p. 805 (1936). [4] noch nicht veröffentlicht.

förmig gruppierte Nadeln. (Pl. IV, Fig. 4) Bei stärkerer Vergrösserung erscheint der einzelne Krystall spiessförmige, schmale Tafel von gerader Auslöschung (Fig. 74). Auf Zusatz von der Benzidinlösung (2% in G. A.-Lösung) bildet die Alectoronsäure Krystalldrusen (Fig. 75).

Versuchsbeispiel: Beim Nachweis der Alectoronsäure von usninsäurehaltigen Flechten (z. B. *Alectoria lata, A. sarmentosa*) ist es zweckmässiger, die Usninsäure vorher durch Extraktion mit kaltem Benzol zu beseitigen. Das eingetrocknete Aceton-Extrakt der so behandelten Flechte bildet in der Regel firnisartige Masse, die man unter dem Deckglas unter Zusatz von der G.A.W.- oder G.F.-Lösung schwach erwärmt oder unter Zusatz von der Benzidinlösung stehen lässt.

3. Lobarsäure ($C_{25}H_{28}O_8$)[5]

(= Stereocaulsäure von ZOPF = Usnetinsäure von HESSE).

Diese Säure wurde bisher in *Parmelia omphalodes*, in verschiedenen *Stereocaulon*-Arten und in *Anzia hypoleucoides* aufgefunden.



Fig. 76. Lobarsäure aus der G.A.W.-Lösung.

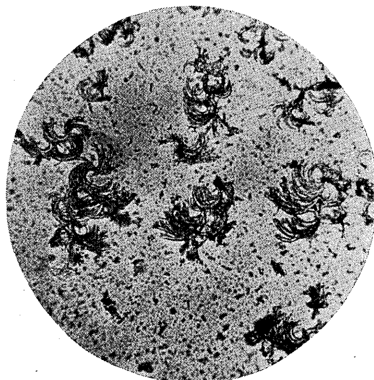


Fig. 77. Benzidinsalz der Lobarsäure.

Krystallisiert man unter dem Deckglas aus der G. A. W.- oder der G. E.-Lösung um, so erhält man gebüschelte, feine Nadeln, die uns an die der Evernsäure erinnert (Fig. 76 aus der G.A.W.,-Lösung; Pl. IV, Fig. 5 aus der G.E.-Lösung). Auf Zusatz von der Benzidinlösung (2% in G.A.-Lösung)

5) Berichte d. deutsch. chem. Gesell. *68*, 1698 (1935).

bildet die Lobarsäure das Benzidinsalz, das aus bogig gekrümmte Stäbchen zusammengesetztes, unregelmässiges Gebilde zeigt. (Fig. 8) Durch G.A.Q.-Lösung wird die Lobarsäure in das Chinolinsalz übergeführt, welches dünne, gerade Nadeln bildet (Pl. IV, Fig. 6)

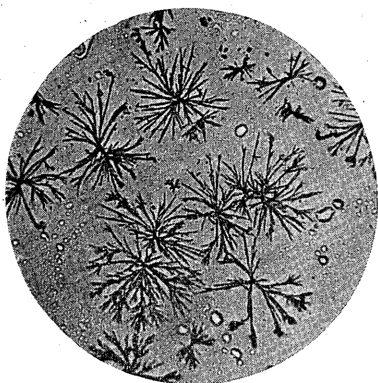


Fig. 78. Lobarsäure aus *Stereocaulon paschale*, umgelöst aus der G.A.W.-Lösung.

Versuchsbeispiel: Man extrahiert einige Stücke *Stereocaulon paschale* auf dem Objektträger mit Aceton und kristallisiert das eingetrocknete Extrakt unter dem Deckglas aus der G.A.W.-oder der G. E.-Lösung um. (Fig. 78) Zum weiteren Bestätigen stellt man mit dem Extrakt das Benzidin-(Fig. 77) sowie Chinolinsalz (Pl. IV, Fig. 6) dar.

4. **Physodsäure** ($C_{26}H_{30}O_8$).

Die Physodsäure wurde in *Parmelia physodes* und in verschiedenen Formen der *Parmelia furfuracea* aufgefunden. Unter dem Deckglas aus der G. A. W.-Lösung umgelost bildet die Physodsäure keine regelmässige Kristalle, sondern charakteristische Kristalliten (meistens gekrümmte, haarförmige Trichite) (Fig. 79). Aus der G.E.-Lösung erhält man fast dieselbe aber viel länger gestreckte Kristalliten. Auf Zusatz von der Benzidinlösung (2% in G.A.-Lösung) bildet die Physodsäure warzenförmige Kristalldrusen, die aus radialstrahlige Stäbchen bestehen (Fig. 80). Mit keinen anderen Basen bil-

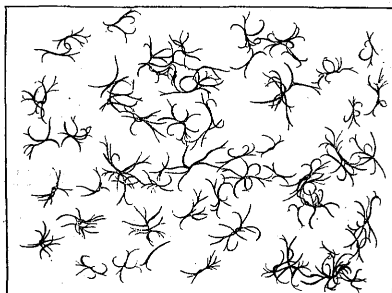


Fig. 79. Physodsäure aus G.W.A.-Lösung.

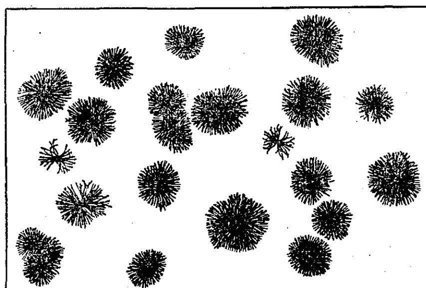


Fig. 80. Benzidinsalz der Physodsäure.

det die Physodsäure die zum Charakterisieren brauchbare Salze.

Versuchsbeispiel: Man extrahiert einige Stücke *Parmelia physodes* auf dem Objektträger mit Aceton und löst das so erhaltene, eingetrocknete Extrakt unter dem Deckglas aus der G.A.W.-Lösung um, und stellt anderseits das Benzidinsalz dar.

Erklärung der Tafel IV.

1. Collatolsäure aus der G.A.W.-Lösung. 2. Dieselbe aus der G.E.-Lösung. 3. Alectoronsäure aus der G.A.W.-Lösung. 4. Dieselbe aus der G.E.-Lösung. 5. Lobarsäure aus der G.E.-Lösung. 6. Chinolinsalz der Lobarsäure.

畸 形 植 物 雜 爼 (其三)

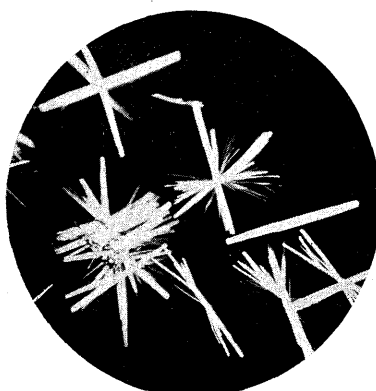
亘 理 俊 次

SHUNJI WATARI: Teratological Notes (III)

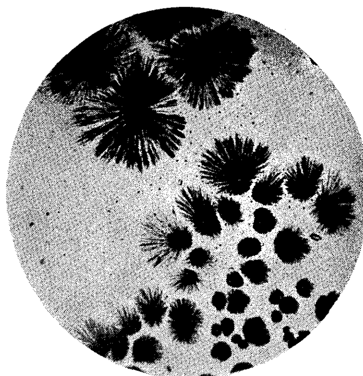
10. 甘藍 *Brassica oleracea* L. (あぶらな科 Fam. Cruciferæ) ノ葉ノ諸異常ニ就イテ (第 18-25 圖)――――附屬葉片ヲ有スル異常葉・上面盃狀葉・下面盃狀葉等ガ本種ニ現ハレルコトハ、外國ニ於テハ古來屢々報告セラレタ所デアツテ、此ノ種ノ異常現象ノ說明ニハ *Bergenia crassifolia* FRITSCH 等ト共ニ繰返シ引合ヒニ出サレテ居ルモノデアル。然シ乍ラ、此ノ様ニ著名ナ例デアルニ拘ラズ、著者ノ知レル範圍ニ於テハ、近年井上氏ガ葉身基部ノ表面ニ附屬葉片ヲ簇生スル一例ヲ報告シテ居ラレルノガ我國ニ於ケル唯一ノ文獻デアル。幸ヒ小生ハ多數ノ例ヲ觀察スルコトガ出來タノデ此處ニ報告スルコトヽスルガ、而モ之等ハ本種ノ現ハス異常トシテハ寧ロ簡單ナモノニ屬スル數例ニ過ギナイカラ、終リニ文獻ニ著ハレタ顯著ナモノ二三ヲ紹介シテ補足トシ、聊カ讀者諸賢ノ御參考ニ供スル次第デアル。

夏ノ一日、近郊ノ畑地ニ收穫シ終ツタ甘藍ノ切株カラ、新芽ヲ吹イテ相當ニ


1


2


3


4


5


6

Y. ASAHINA: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (VII)

朝比奈泰彥: 地衣成分ノ顯微化學的證明法(其七)